

24.07.03
[Signature]

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 SEP 2003
WPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載される事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年 7月24日

出願番号 Application Number: 特願2002-215726

[ST. 10/C]: [JP 2002-215726]

出願人 Applicant(s): 新日本石油株式会社

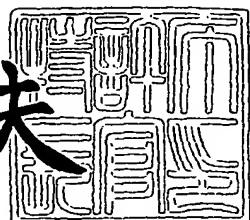
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月28日

今井康夫

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



【書類名】 特許願

【整理番号】 02-1219

【提出日】 平成14年 7月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C10M137/00

C10N 50:10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目3番12号 新日本石油株式会社内

【氏名】 木下 広嗣

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

【氏名】 野村 宗市

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

【氏名】 荒井 孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

【氏名】 坂本 清美

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

【氏名】 八木下 和宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【フルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グリース組成物

【特許請求の範囲】

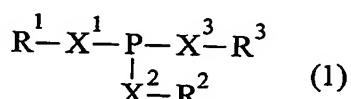
【請求項 1】 潤滑油基油に、組成物全量基準で、

(A) 増ちょう剤 2～30 質量%と、

(B) 下記一般式 (1) 又は (2) で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.1～10 質量% と

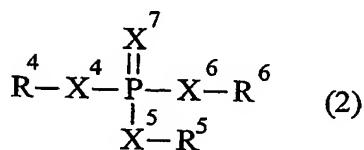
を配合してなることを特徴とするグリース組成物。

【化 1】



[式 (1) 中、X¹、X²及びX³は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、X¹、X²又はX³の少なくとも 2 つは酸素原子であり、R¹、R²、及びR³は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を表す]

【化 2】



[式 (2) 中、X⁴、X⁵、X⁶及びX⁷は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、X⁴、X⁵、X⁶又はX⁷の少なくとも 3 つは酸素原子であり、R⁴、R⁵及びR⁶は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を表す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はグリース組成物に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

等速ギヤ、変速ギヤ、玉軸受、ころ軸受等の機械部品においては、通常、潤滑剤としてグリースが使用される。

【0003】

これらの機械部品を構成する部材の多くは金属製であるが、金属同士が接触して摩擦が生じると、当該接触部分に発熱、摩耗等が起こり、その結果、グリースあるいは機械部品そのものの寿命が短くなる。そこで、金属同士の摩擦を低減するために、潤滑剤には摩擦低減剤等の各種添加剤が配合される。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、近年、上記機械部品の高性能化、小型軽量化に伴いその使用条件は厳しくなっており、金属同士の接触による摩擦が生じやすくなっている。このような機械部品にあっては、摩擦低減剤が添加された従来のグリースを用いても十分な摩擦低減効果が得られないことがある。

【0005】

また、グリースを充填した機械部品がより高温下で使用されることが多くなっている。従って、高温下においても高い摩擦低減効果が得られるグリースが強く望まれている。

【0006】

本発明は、上記従来技術の有する課題について鑑みてなされたものであり、高温下であっても十分に高い摩擦低減効果を得ることが可能なグリース組成物を提供することを目的とする。

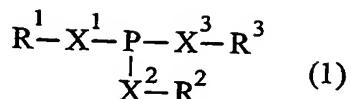
【0007】**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するために、本発明のグリース組成物は、潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) 増ちょう剤2～30質量%と、(B) 下記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物0.1～10質量%とを配合してなることを特

徴とする。

【0008】

【化3】

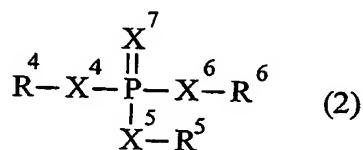


【0009】

[式(1)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^1 、 X^2 又は X^3 の少なくとも2つは酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す]

【0010】

【化4】



【0011】

[式(2)中、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 又は X^7 の少なくとも3つは酸素原子であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。]

本発明によれば、潤滑油基油に、(A) 増ちょう剤、(B) 上記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物をそれぞれ所定量配合することによって、摩擦低減効果が十分に高く、また、高温下であってもその摩擦低減効果が高水準に維持されるグリース組成物が実現される。従って、等速ギヤ等の機械部品を高速化、小型軽量化した場合、あるいはこれらの機械部品を高温下で使用する場合であっても、金属同士の摩擦による発熱や摩耗を防止してグリースや機械部品の寿命を十分に長くすることができる。

【0012】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0013】

本発明のグリース組成物に使用される潤滑油基油としては、鉱油及び／又は合成油が挙げられる。

【0014】

かかる鉱油としては、例えば石油精製業の潤滑油製造プロセスで通常行われている方法により得られるもの、より具体的には、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの処理を1つ以上行って精製したものが挙げられる。

【0015】

また、合成油の具体例としては、ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はこれらの水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシリジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ3-エチルヘキシリセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネットなどのポリオールエステル；アルキルナフタレン；アルキルベンゼン、ポリオキシアルキレングリコール；ポリフェニルエーテル；ジアルキルジフェニルエーテル；シリコーン油；又はこれらの混合物が挙げられる。

【0016】

これらの潤滑油基油の100℃での動粘度は、好ましくは2～40mm²/sであり、より好ましくは3～20mm²/sである。また、基油の粘度指数は好ましくは90以上であり、より好ましくは100以上である。

【0017】

本発明においては、上記の潤滑油基油に、(A) 増ちょう剤、(B) 上記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩から

なる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がそれぞれ所定量配合される。以下、場合によりこれらの成分を（A）成分、（B）成分という。

【0018】

(A) 増ちょう剤としては特に制限されないが、例えば、石けん系増ちょう剤、ウレア系増ちょう剤、ベントン、シリカゲル等が挙げられる。これらの中でも、機械部品の損傷防止効果の点から、石けん系増ちょう剤、ウレア系増ちょう剤を使用することが好ましい。

【0019】

石けん系増ちょう剤としては、具体的には、ナトリウム石けん、カルシウム石けん、アルミニウム石けん、リチウム石けん等が挙げられるが、これらの中でも、耐水性及び熱安定性の点からリチウム石けんが好ましい。リチウム石けんとしては、例えば、リチウムステアレート、リチウム-12-ヒドロキシステアレート等が挙げられる。

【0020】

また、ウレア系増ちょう剤としては、例えば、ジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、ポリウレア化合物（ジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物は除く）等のウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物等のウレタン化合物又はこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、ジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物又はこれらの混合物が好ましい。

【0021】

ウレア系増ちょう剤の好ましい例は、下記式(3)：



で表すことができる。なお、一般式(3)で表される化合物は、ジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物及びジウレタン化合物を包含するものである。

【0022】

式(3)中、A及びBは同一でも異なっていてもよく、それぞれ-NH-R⁸、-NR⁹R¹⁰又は-OR¹¹で表される基を表す。ここで、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数6～20の炭化水素基を表す

【0023】

R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹で表される炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分枝状のアルキル基、直鎖又は分枝状のアルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。より具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基などの直鎖又は分枝状のアルキル基；ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ペントデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、エイコセニル基等の直鎖又は分枝状のアルケニル基；シクロヘキシル基；メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1-メチル-3-プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アミルシクロヘキシル基、アミルメチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ヘプチルシクロヘキシル基、オクチルシクロヘキシル基、ノニルシクロヘキシル基、デシルシクロヘキシル基、ウンデシルシクロヘキシル基、ドデシルシクロヘキシル基、トリデシルシクロヘキシル基、テトラデシルシクロヘキシル基等のアルキルシクロヘキシル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；トルイル基、エチルフェニル基、キシリル基、プロピルフェニル基、クメニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、ジメチルナフチル基、プロピルナフチル基等のアルキルアリール基；ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基などのアリールアルキル基等が挙げられる、これらの中でもシクロヘキシル基、オクタデシル基及びトルイル基が特に好ましい。

【0024】

式(3)中のR⁷は2価の炭化水素基を表す。かかる2価の炭化水素基としては、具体的には、直鎖又は分枝状のアルキレン基、直鎖又は分枝状のアルケニレ

ン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、アリールアルキレン基等が挙げられる。R⁷で表される2価の炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～20、より好ましくは6～15である。

【0025】

R⁷で表される2価の炭化水素基の好ましい例としては、エチレン基、2, 2-ジメチル-4-メチルヘキシレン基、並びに下記式(4)～(13)で表される基が挙げられ、中でも式(5)、(7)で表される基が好ましい。

【0026】

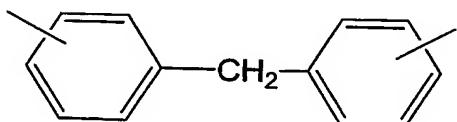
【化5】



(4)

【0027】

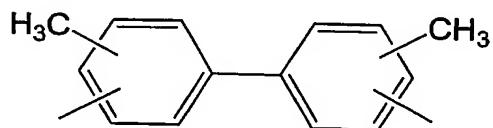
【化6】



(5)

【0028】

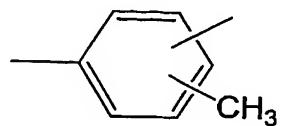
【化7】



(6)

【0029】

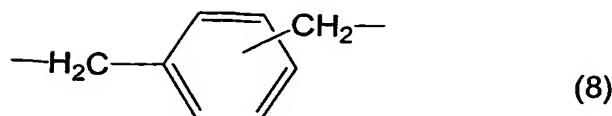
【化8】



(7)

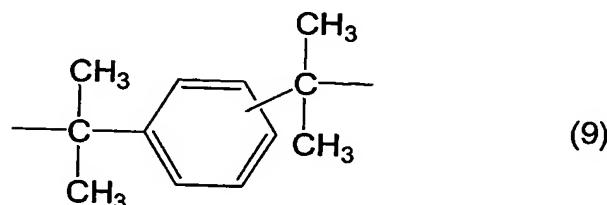
【0030】

【化9】



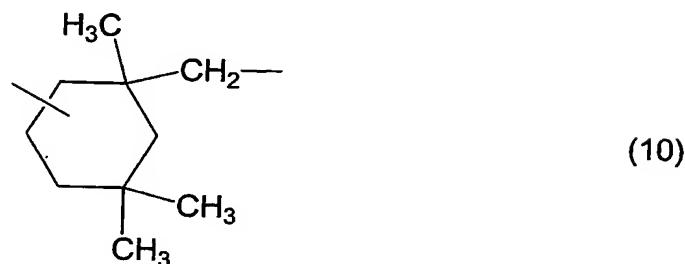
【0031】

【化10】



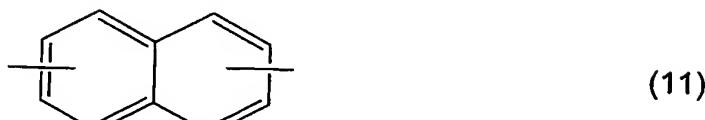
【0032】

【化11】



【0033】

【化12】



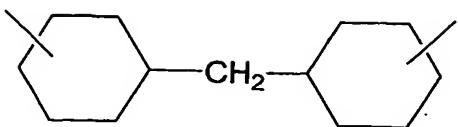
【0034】

【化13】



【0035】

【化14】



(13)

【0036】

式(3)で表される化合物は、例えば、 $\text{OCN}-\text{R}^7-\text{NCO}$ で表されるジイソシアネートと、 R^8NH_2 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{NH}$ 又は R^{11}OH で表される化合物もしくはこれらの混合物とを、基油中、10～200°Cで反応させることにより得られる。なお、原料化合物を表す式中の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ式(3)中の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} と同義である。

【0037】

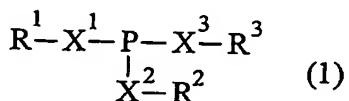
本発明のグリース組成物において、(A)成分の配合割合は、組成物全量基準で2～30質量%である。増ちょう剤の配合割合が2質量%未満であると、増ちょう剤の添加効果が不十分となり、グリース組成物を十分にグリース状にすることはできなくなる。同様の理由から、(A)成分の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量以上である。また、(A)成分の配合割合が30質量%を超えると、グリース組成物が過剰に硬くなつて十分な潤滑性能を得ることができなくなる。同様の理由から、増ちょう剤の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0038】

本発明のグリース組成物における(B)成分は、下記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0039】

【化15】

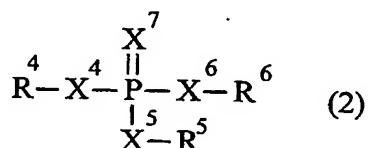


【0040】

[式(1)中、X¹、X²及びX³は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、X¹、X²又はX³の少なくとも2つは酸素原子であり、R¹、R²、及びR³は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す]

【0041】

【化16】



【0042】

[式(2)中、X⁴、X⁵、X⁶及びX⁷は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、X⁴、X⁵、X⁶又はX⁷の少なくとも3つは酸素原子であり、R⁴、R⁵及びR⁶は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。]

R¹～R⁶で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

【0043】

上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0044】

上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシ

クロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0045】

上記アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘptaデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）が挙げられる。

【0046】

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ベンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0047】

上記アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルベンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0048】

上記R¹～R⁶で表される炭素数1～30の炭化水素基は、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～24のアリール基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数3～18のアルキル基、更に好ましくは炭素数4～12のアルキル基で

ある。

【0049】

R¹、R²及びR³は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、R¹、R²及びR³のうち、1～3個が上記炭化水素基であることが好ましく、1～2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

【0050】

また、R⁴、R⁵及びR⁶は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、R⁴、R⁵及びR⁶のうち、1～3個が上記炭化水素基であることが好ましく、1～2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

【0051】

一般式（1）で表されるリン化合物において、X¹～X³のうちの少なくとも2つは酸素原子であることが必要であるが、X¹～X³の全てが酸素原子であることが好ましい。

【0052】

また、一般式（2）で表されるリン化合物において、X⁴～X⁷のうちの少なくとも3つは酸素原子であることが必要であるが、X⁴～X⁷の全てが酸素原子であることが好ましい。

【0053】

一般式（1）で表されるリン化合物としては、例えば、亜リン酸、モノチオ亜リン酸；上記炭素数1～30の炭化水素基を1つ有する亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン酸モノエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を2つ有する亜リン酸ジエステル、モノチオ亜リン酸ジエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を3つ有する亜リン酸トリエステル、モノチオ亜リン酸トリエステル；及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステルが好ましく、亜リン酸ジエステルがより好ましい。

【0054】

また、一般式（2）で表されるリン化合物としては、例えば、リン酸、モノチ

オリン酸；上記炭素数1～30の炭化水素基を1つ有するリン酸モノエステル、モノチオリン酸モノエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を2つ有するリン酸ジエステル、モノチオリン酸ジエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を3つ有するリン酸トリエステル、モノチオリン酸トリエステル；及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルが好ましく、リン酸ジエステルがより好ましい。

【0055】

一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物の塩としては、当該リン化合物の酸性水素の一部又は全部を中和した塩が挙げられる。このようなリン化合物の塩は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物等の金属塩基、アンモニア、炭素数1～30の炭化水素基又はヒドロキシル基含有炭化水素基のみを分子中に有するアミン化合物等の窒素化合物をリン化合物に作用させることにより得ることができる。

【0056】

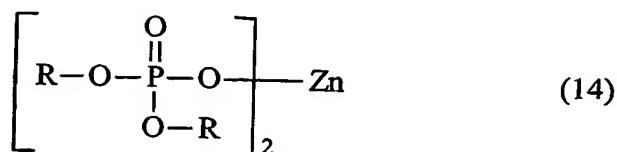
上記金属塩基における金属としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン等の重金属等が挙げられる。これらの中ではカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び亜鉛が好ましい。

【0057】

上記リン化合物の金属塩は、金属の価数やリン化合物のOH基あるいはSH基の数に応じその構造が異なり、従ってその構造については何ら限定されないが、例えば、酸化亜鉛1molとリン酸ジエステル(OH基が1つ)2molを反応させた場合、下記式(14)で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。

【0058】

【化17】

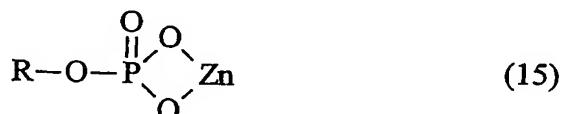


【0059】

また、例えば、酸化亜鉛1molとリン酸モノエステル（OH基が2つ）1molとを反応させた場合、下記式（15）で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。

【0060】

【化18】



【0061】

上記窒素化合物としては、例えば、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘptaデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘptaデシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、及びプロピルブチルアミン等の炭素数1～30のアルキル基（これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルキルアミン；

エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、及びオレイルアミン等の炭素数2～30のアルケニル基（これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルケニルアミン；メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、及びプロパノールブタノールアミン等の炭素数1～30のアルカノール基（これらのアルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルカノールアミン；

メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミン等の炭素数1～30のアルキレン基を有するアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン；ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物やN-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物；これらの化合物のアルキレンオキシド付加物；及びこれらの混合物等が例示できる。

【0062】

これらの窒素化合物の中でも、デシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアリルアミン等の炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪族アミン（これらは直鎖状でも分枝状でもよい）が好ましい。

【0063】

本発明において、(B)成分としては、上記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物の金属塩又はアミン塩が好ましく、当該リン化合物の金属塩がより好ましい。(B)成分としてこれらの化合物を用いることで、より高い摩擦低減

効果が得られる傾向にある。

【0064】

また、熱安定性の点からは、一般式（2）で表されるリン化合物及びその塩が好ましい。

【0065】

これらの（B）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0066】

（B）成分の配合割合は、組成物全量基準で0.1～10質量%である。（B）成分の配合割合が0.1質量%未満であると、十分な摩擦低減効果が得られず、特に高温下において、機械部品を構成する金属製部材同士の摩擦を低減することができなくなる。同様の理由から、（B）成分の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上である。また、（B）成分の配合割合が10質量%を超えて、配合割合に見合うだけのさらなる摩擦低減効果は得られない。同様の理由から、（B）成分の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0067】

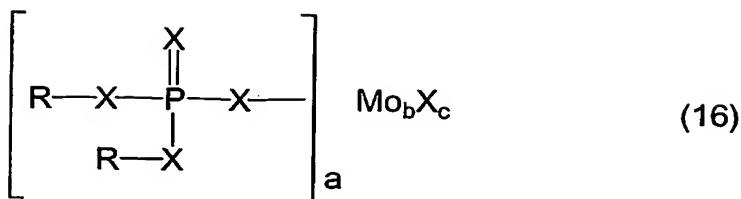
本発明のグリース組成物は、潤滑油基油に上記（A）成分及び（B）成分を配合してなるものであるが、これらの成分に加えて有機モリブデン化合物をさらに配合してもよい。

【0068】

本発明で用いられる有機モリブデン化合物としては、例えば下記一般式（16）で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、下記一般式（17）で表されるジチオカルバミン酸エステルの誘導体が挙げられる。

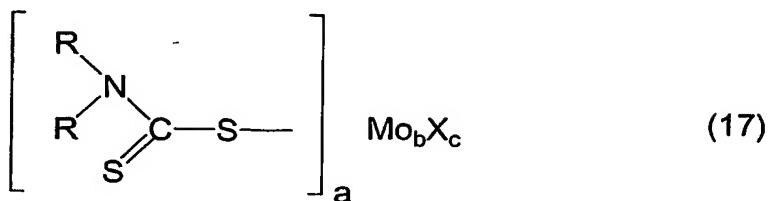
【0069】

【化19】



【0070】

【化20】



【0071】

一般式（16）及び（17）において、Rは同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表し、c個のXは同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、a、b、cはそれぞれ1～6の整数を表す。

【0072】

上記式（16）及び（17）においてRで表される炭化水素基としては、例えば、炭素数1～24のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～24のアルキルアリール基及び炭素数7～12のアリールアルキル基が挙げられる。

【0073】

上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基（すべての分枝異性体を含む）、ブチル基（すべての分枝異性体を含む）、ペンチル基（すべての分枝異性体を含む）、ヘキシル基（すべての分枝異性体を含む）、ヘプチル基（すべての分枝異性体を含む）、オクチル基（すべての分枝異性体を含む）、ノニル基（すべての分枝異性体を含む）、デシル基（すべての分枝異性対を含む）、ウンデシル基（すべての分枝異性対を含む）、ドデシル基（すべて

の分枝異性対を含む)、トリデシル基(すべての分枝異性対を含む)、テトラデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ペンタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ヘキサデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ヘプタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、オクタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ノナデシル基(すべての分枝異性対を含む)、イコシル基(すべての分枝異性対を含む)、ヘンイコシル基(すべての分枝異性対を含む)、ドコシル基(すべての分枝異性対を含む)、トリコシル基(すべての分枝異性対を含む)、テトラコシル基(すべての分枝異性対を含む)等が挙げられる。

【0074】

上記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

【0075】

上記アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)

)、メチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)等が挙げられる。

【0076】

上記アリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0077】

上記アルキルアリール基としては、具体的には、トリル基(すべての置換異性体を含む)、キシリル基(すべての置換異性体を含む)、エチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキシリルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、デシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、テトラデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体

を含む)、ペントデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)等が挙げられる。

【0078】

上記アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(すべての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基(すべての分枝異性体を含む)などが挙げられる。

【0079】

上記一般式(16)、(17)で表される化合物としては、具体的には、モリブデンfosfato、モリブデンチオfosfato、モリブデンジチオfosfato、モリブデンジチオカーバメート等が挙げられる。

【0080】

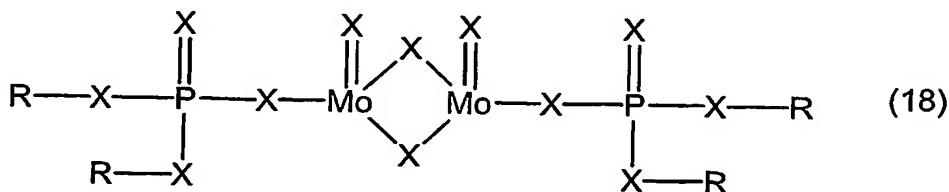
下記一般式(16)で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、及び下記一般式(17)で表されるジチオカルバミン酸エステルの誘導体は、通常リン酸エステル、チオリン酸エステル、ジチオカルバミン酸エステルと無機モリブデン化合物(三酸化モリブデン、モリブデン酸又はその塩など)を、必要に応じ硫黄源と共に、反応させて得られる化合物である。

【0081】

なお、モリブデンは種々の価数を取り得るため、通常、上記反応により得られる化合物は混合物である。この中でも、最も典型的な化合物としては、下記式(18)及び(19)で表される化合物が挙げられる。

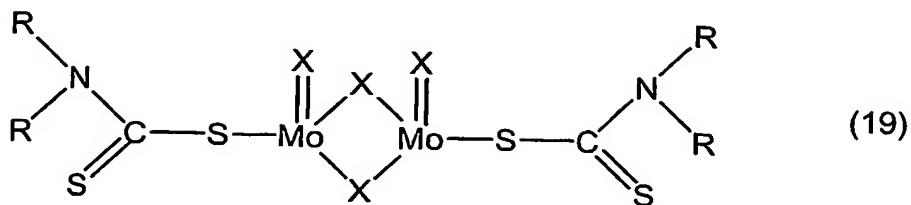
【0082】

【化21】



【0083】

【化22】



【0084】

本発明においては、有機モリブデン化合物としては、上記一般式（16）、（17）で表される化合物のいずれか一方のみを用いてもよく、また、両者を混合して用いてもよいが、熱安定性の点からは、一般式（16）で表される化合物が好ましい。一般式（16）で表される化合物を配合することによって、特に、本発明のグリース組成物を軸受用グリースとして用いる場合に優れた熱安定性を得ることができる。

【0085】

有機モリブデン化合物の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上である。当該配合割合が0.1質量%未満であると、有機モリブデン化合物の配合によるさらなる摩擦低減効果が得られない傾向にある。また、有機モリブデン化合物の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。当該配合割合が20質量%を超えると、配合割合に見合うだけの摩擦低減効果の向上が認められない傾向にある。

【0086】

さらに、本発明のグリース組成物においては、その性質を損ねることがない限り、さらに性能を向上させるために必要に応じて固体潤滑剤、極圧剤、酸化防止剤、油性剤、さび止め剤、粘度指数向上剤等を配合することができる。

【0087】

固体潤滑剤としては、具体的には、黒鉛、フッ化黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン、二硫化モリブデン、硫化アンチモン、アルカリ（土類）金属ホウ酸塩等が挙げられる。

【0088】

極圧剤としては、具体的には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛、ジアルキルジカルバミン酸亜鉛、ジアリールジチオカルバミン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、チアゾール化合物、チアジアゾール化合物等の硫黄含有化合物等が挙げられる。

【0089】

酸化防止剤としては、具体的には、2、6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2、6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール等のフェノール系化合物；ジアルキルジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、*p*-アルキルフェニル- α -ナフチルアミン等のアミン系化合物；硫黄系化合物；フェノチアジン系化合物等が挙げられる。

【0090】

油性剤としては、具体的には、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等のアミン類；ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸類；ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル等の脂肪酸エステル類；ラウリルアミド、ミリスチルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、オレイルアミド等のアミド類；油脂等が挙げられる。

【0091】

さび止め剤としては、具体的には、金属石けん類；ソルビタン脂肪酸エステルなどの多価アルコール部分エステル類；アミン類；リン酸；リン酸塩等が挙げられる。

【0092】

粘度指数向上剤としては、具体的には、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレン等が挙げられる。

【0093】

本発明のグリース組成物は、例えば、潤滑油基油に（A）成分、（B）成分、

あるいはさらに有機モリブデン化合物やその他の添加剤を添加して攪拌・混合し、ロールミル等を通すことによって得ることができる。また、潤滑油基油に（A）成分の原料を予め添加して溶融し、これらを攪拌・混合して潤滑油基油中で（A）成分を調製した後、（B）成分、あるいはさらに有機モリブデン化合物やその他の添加剤を添加して攪拌混合し、ロールミル等を通すことによつても、本発明のグリース組成物を得ることができる。

【0094】

上記構成を有する本発明のグリース組成物は、摩擦低減効果が十分に高く、また、その摩擦低減効果を高温下が高水準に維持されるものである。従つて、等速ギヤ、変速ギヤ等のギヤ用グリース、玉軸受、ころ軸受等の軸受用グリース、製鉄設備用グリース等として非常に有用であり、等速ジョイント、無断変速機用軸受、自動車・鉄道車両用軸受等のグリースとして特に好ましく用いられる。

【0095】

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0096】

【実施例1～12、比較例1～24】

潤滑油基油として、実施例1～3、比較例1～3及び比較例13～15ではポリ- α -オレフィン（40℃での動粘度：48mm²/s）、実施例4～12、比較例4～12及び比較例16～24では鉛油（40℃での動粘度：100mm²/s）、をそれぞれ用い、以下の手順に従つてグリース組成物を調製した。

【0097】

実施例1～9、比較例1～9及び比較例13～21では、潤滑油基油にジフェニルメタン4, 4'－ジイソシアネート(MDI)を加えて加熱溶解したものと、潤滑油基油にシクロヘキシリアルアミンあるいはさらにステアリルアルコールを加えて加熱溶解したものとを用意して、MDI、シクロヘキシリアルアミン及びステアリルアルコールが表1～4に示すモル比となるように両者を混合した。次いで、生成したゲル状物質に、以下に示す添加剤を表1～4に示す配合割合で配合し、

混合物を攪拌した後でロールミルに通して目的のグリース組成物を得た。

【0098】

また、実施例10～12、比較例10～12及び比較例22～24では、潤滑油基油に12-ヒドロキシステアリン酸リチウム塩を加えて加熱溶解し、冷却後、以下に示す添加剤を表2～4に示す配合割合で配合した。その混合物を攪拌した後でロールミルに通し、目的のグリース組成物を得た。

【0099】

添加剤

ZnP：ジ（n-ブチル）リン酸亜鉛（リン含有量：13.2質量%、硫黄含有量：0質量%、亜鉛含有量：13.0質量%）

MoDTC：モリブデンジオクチルジチオカーバメート

MoDTP：モリブデンジオクチルジチオfosfate

ZnDTP：亜鉛ジペンチルジチオfosfate。

【0100】

[摩擦試験]

実施例1～12及び比較例1～24のグリース組成物を用い、以下の手順で摩擦試験を行った。

【0101】

図1(a)及び(b)はそれぞれ摩擦試験に用いた試験片を示す斜視図及び上面図である。図示の通り、下ディスク1(Φ24mm×7.9mm)の中央部に形成されたニードルホルダー2(14mm×10mm×2.5mm)内にグリース組成物1gを充填した後、このニードルホルダー2にニードル(Φ3mm×13.8mm)を3本収容し、その上に上ディスク4(Φ20mm×13mm)を配置した。そして、下ディスク1上面の中心Oを通り上ディスク4の摺動方向に垂直な直線l₁と、中心Oを通りニードル3の長手方向に平行な直線l₂とのなす角θ[deg]（ニードルセット角）が30degとなるようにこれらの試験片をSRV摩擦試験機にセットした。この試験機において、温度条件を80°C、150°Cの2条件として、周波数40Hz、振幅3mm、荷重1000Nで摩擦試験を行った。試験開始から10分後の摩擦係数を表1～4に示す。

【0102】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
増ちよう剤	原料比 [mol]	MDI シクロヘキシルアミン ステアリルアルコール 12-ヒドロキシステアリン酸リチウム	1 2 - -	1 2 - -	1 2 - -	1 2 - -	1 2 - -	1 2 - -	5 8 2 2	5 8 2 2
	配合割合 [質量%]	15	15	15	15	15	15	15	8	8
	基油	鉱油 [質量%] PAO [質量%]	- 83	- 81	- 81	83 81	81 81	90	88	88
	添加剤	ZnP [質量%] MoDTC [質量%] MoDTP [質量%]	2	2	2	2	2	2	2	2
摩擦試験	摩擦係数	80°C 150°C	0.055	0.045	0.040	0.055	0.045	0.040	0.055	0.045
			0.055	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045

【0103】

【表2】

		実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
増ちよう剤	原料比 [mol]	MDI シクロヘキシャルアミン ステアリルアルコール	- -	- -	1 2	1 2	1 2	1 2	1 2	1 2
	配合割合 [質量%]	12-ヒドロキシステアリ酸リチカム	使用 使用	使用 使用	- -	- -	- -	- -	- -	- -
	基油	鉛油 PAO ZnP MoDTC MoDTP	[質量%] 88 - 2 - -	[質量%] 86 - 2 2 2	[質量%] 10 - - - -	[質量%] 10 85 83 2 -	[質量%] 15 83 83 2 -	[質量%] 15 15 15 2 -	[質量%] 15 83 83 2 -	
	添加剤	摩擦試験	80°C 150°C	0.055 0.055	0.045 0.045	0.040 0.230	0.180 0.120	0.050 0.160	0.055 0.230	0.050 0.120

【0104】

【表3】

		MDI	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
増ちよう剤 [mol]	原料比	シクロヘキシルアミン ステアリルアルコール	5	5	5	-	-	-	1	1	1
	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2
	配合割合 [質量%]	8	8	8	10	10	10	15	15	15	15
基油	鉱油 [質量%]	92	90	90	88	88	88	-	-	-	-
	PAO [質量%]	-	-	-	-	-	-	83	81	81	81
	ZnP [質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤	MoDTC [質量%]	-	2	-	2	-	-	-	2	-	-
	MoDTP [質量%]	-	-	2	-	-	2	-	-	2	-
	ZnDTP [質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
摩擦試験	摩擦係数	80°C	0.185	0.050	0.055	0.180	0.055	0.050	0.045	0.040	0.130
		150°C	0.235	0.130	0.165	0.225	0.125	0.230	0.195	0.090	0.130

【0105】

【表4】

		比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24
増ちよう剤	原料比 [mol]	MDI シクロヘキシャルアミン ステアリルアルコール 12-ヒドロキシステアリン酸リチウム	1 2 - -	1 2 - -	1 8 2 -	5 8 2 -	5 8 2 -	- - - -	- - - -	
	配合割合 [質量%]	15	15	15	8	8	8	-	使用	使用
	基油 鉱油 PAO [質量%]	83	81	81	90	88	88	10	10	10
	ZnP [質量%] MoDTC [質量%] MoDTP [質量%]	- - -	- - 2	- - -	- - 2	- - -	- - 2	- - 2		
添加剤 ZnDTP [質量%]	ZnDTP [質量%]	2	2	-	2	-	-	-	-	-
	摩擦試験 80°C 150°C	2 0.050 0.190	2 0.045 0.085	2 0.040 0.130	2 0.050 0.185	2 0.045 0.090	2 0.040 0.135	2 0.050 0.190	2 0.045 0.085	2 0.040 0.135

【0106】

表1、2に示すように、実施例1～12のグリース組成物を用いた場合は、80℃、150℃のいずれの温度条件下でも十分に低い摩擦係数を示し、高水準の摩擦低減効果が得られた。また、有機モリブデン化合物をさらに配合した実施例2、3、5、6、8、9、11、12のグリース組成物を用いた場合は、摩擦低減効果を一層高めることができた。

【0107】

これに対して、比較例1～24のグリース組成物を用いた場合は、特に150℃における摩擦係数が低く、高温下での摩擦特性が不十分であった。

【0108】**【発明の効果】**

以上説明した通り、本発明によれば、摩擦低減効果が十分に高く、また、その摩擦低減効果を高温下が高水準に維持されるグリース組成物が実現される。従つて、等速ギヤ等の機械部品を高速化、小型軽量化した場合、あるいはこれらの機械部品を高温下で使用する場合であっても、金属同士の摩擦による発熱や摩耗を防止してグリースや機械部品の寿命を十分に長くすることができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

(a) 及び (b) はそれぞれ摩擦試験に用いた試験片を示す斜視図及び上面図である。

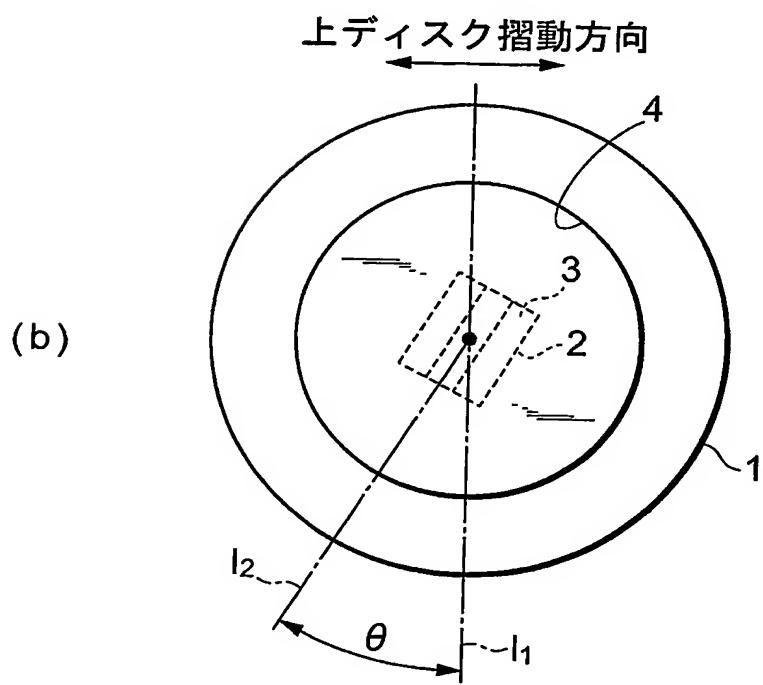
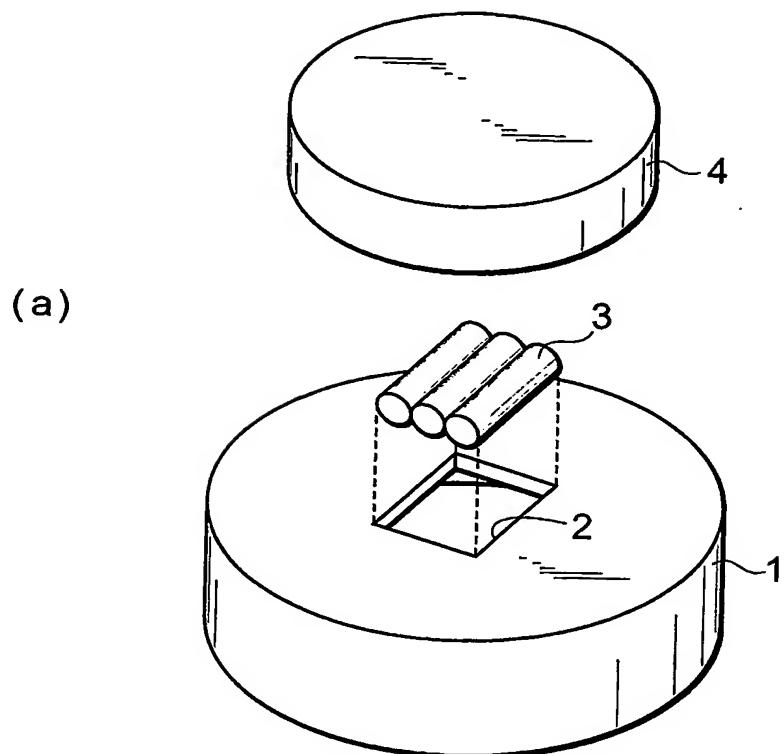
【符号の説明】

1…下ディスク、2…ニードルホルダー、3…ニードル、4…上ディスク。

【書類名】

図面

【図1】



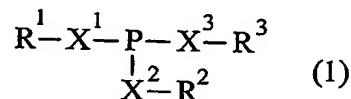
【書類名】 要約書

【要約】

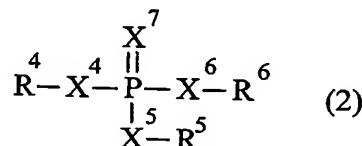
【課題】 高温下であっても十分に高い摩擦低減効果を得ることが可能なグリース組成物を提供すること。

【解決手段】 潤滑油基油に、組成物全量基準で、増ちょう剤2～30質量%と、一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物0.1～10質量%とを配合してなるグリース組成物〔X¹～X³は酸素原子又は硫黄原子、R¹～R³は水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基、X⁴～X⁷は酸素原子又は硫黄原子、R⁴～R⁶は水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表し、X¹～X³の少なくとも2つは酸素原子、X⁴～X⁷の少なくとも3つは酸素原子である〕。

【化1】



【化2】



【選択図】 なし

特願 2002-215726

出願人履歴情報

識別番号 [000004444]

1. 変更年月日 1999年 4月 2日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号
氏 名 日石三菱株式会社

2. 変更年月日 2002年 6月 28日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号
氏 名 新日本石油株式会社